

Title	低温溶融塩中でのチタンの電析および高温での固液分離を利用したチタン製錬に関する研究(Abstract_要旨)
Author(s)	熊本, 和宏
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2020-03-23
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k22443
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士（工学）	氏名	熊 本 和 宏
論文題目	低温熔融塩中でのチタンの電析および高温での固液分離を利用したチタン製錬に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>優れた耐食性や高い比強度といった特性を有する Ti は、様々な分野での需要が高い。しかし、製錬および加工のコストが高いために Ti の価格は高く、普及が限られている。本論文は、この課題の解決に向けて行った研究成果をまとめたものである。</p> <p>第 1 章の序論では、現行の Ti の製錬法と、過去に検討された新製錬法の一部を紹介する。その中で、TiCl₄ の Mg 還元で生成する Ti を低融点の溶媒金属中に回収し、液体合金として容器から連続的に回収する方法、および低温における熔融塩電解法の優位性を示し、本研究の位置づけを行っている。</p> <p>第 2 章では、共晶温度 204 °C の LiI-KI-CsI 系を利用し、低温での Ti の電析を目指した。その結果、250 °C および 300 °C での電解により、カソード上に金属 Ti が得られたことが XRD により確認された。これまで報告には、300 °C より低い温度で金属 Ti を電析させ、XRD によって同定した例は見当たらない。そのため、本結果により、このような低温域での電解を利用した新たな Ti の製錬・精製プロセスの可能性が示された。ただし、電流効率は 250 °C および 300 °C でそれぞれ 5.4 % および 13 % と非常に低かった。これは、熔融塩中の不純物や Ti イオンのシャトル反応により、印加した電流の一部が Ti の電析以外の反応に消費されたためと考えられる。さらに、析出した Ti の形態は粒子状またはポーラス状であり、電極からの Ti の剥落も電流効率の低下に寄与していると考えられる。次に、300 °C において LiI-KI-CsI 共晶塩に F⁻、Cl⁻、または Br⁻ を添加し、その影響を調査した。水素発生法による定量分析の結果、これらをアニオン比で 5 mol% 添加した場合、熔融塩中に溶解可能な Ti²⁺濃度が向上することが示唆された。また、その効果は特に F⁻を添加した場合に大きいことが分かった。そこで、温度を 300 °C または 350 °C とし、5 mol% または 10 mol% の F⁻を添加して電気化学測定を行うと、Ti 電析の限界電流密度の向上が確認された。しかし、350 °C において F⁻を 10 mol% 添加した場合でも、限界電流密度は-2.1 mA cm⁻²であり、依然として小さい値であった。LiI-KI-CsI 系を用いた低温での Ti 製造プロセスの確立に向けては、電流効率を低下させる要因の特定と除去、および限界電流密度のさらなる改善が求められる。</p> <p>第 3 章では、より広い温度範囲を対象とし、共晶温度 263 °C の LiCl-KCl-CsCl 系を用いた調査を行った。また、第 2 章で明らかとなったハロゲン化物の添加効果を参考にして、F⁻添加の影響に関する調査を行った。その結果、300 °C、350 °C、400 °C、および 500 °C の各温度において、TiCl₂ 飽和状態で F⁻濃度をアニオン比で 0、1、2、5、および 7 mol% と増加させると、Ti の電析に関する限界電流密度が向上することが分かった。これは、F⁻の添加により、熔融塩中に溶解可能な Ti イオンの濃度が増加したためと考えられる。そこで、F⁻無添加または F⁻を 5 mol% 添加した 350 °C の LiCl-KCl-CsCl 熔融塩を電解浴に用い、実際に電解を行って Ti を電析させた。いずれの場合も、Mo 電極上への金属 Ti の生成を XRD によって確認することができた。F⁻無添加の場合の電流効率は 83 % であることが分かった。また、F⁻を 5 mol% 添加することにより、添加前よりも高い電流</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	熊 本 和 宏
------	--------	----	---------

密度の印加が可能となった。そのため、第2章で用いた LiI-KI-CsI 熔融塩と比較すると、電流効率および限界電流密度の観点から、 LiCl-KCl-CsCl 熔融塩の方が Ti の低温電析の電解浴として有望であることが明らかになった。一方で、F を添加した場合は、塩酸による付着塩の浸出を3分間行った後も、電析 Ti 上に LiF が残留することが明らかとなった。これは、水溶液中の LiF の溶解度が小さいためと考えられる。今後は、このような LiF の効率的な除去方法の確立が求められる。

第4章では、Bi を用いた Ti の新製錬プロセスに関する調査を行った。このプロセスでは、 TiCl_4 の Mg 還元の際に Bi を添加し、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の Bi-10mol\% Ti 液体合金を生成する。この液体合金を反応容器から回収した後、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ へと冷却し、析出する Bi_9Ti_8 を液体 Bi と分離することで合金中の Ti 濃度を高める。この固液分離工程は偏析工程と呼ばれ、その後の Ti の精製の効率化のために重要である。そこで、まずは先行研究で報告されている Mo 製の円筒を用いた回収法について調査を行った。偏析前の Bi-Ti 合金の Ti 濃度を 10 mol\% または 15 mol\% と変え、直径 27 mm の Mo 円筒を組み合わせたハニカム型の回収部による合金の回収を行った。その結果、円筒内に架橋を形成するようにして付着した合金（以下、ブリッジと記載）が回収され、その Ti 濃度は約 31 mol\% 、Ti の収率は 44.5% 以上となることが明らかとなった。そこで、このような Ti の収率の低さを補うために、ブリッジ回収後に残った合金を偏析工程に再利用する操業を想定し、物質流れの考察を行った。考察においては、ブリッジの平均 Ti 濃度および Ti の収率が一定であること、また、ブリッジ回収後の合金から所定量の Bi を排出できることを仮定した。Bi 排出後の合金には還元工程から新しい $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の合金を追加し、これを偏析工程に再度用いる。この操作を繰り返すことにより、偏析前の合金ならびに回収されるブリッジの量は増加する。その結果、還元工程から供給される Ti と同量の Ti をブリッジによって回収できるようになると推測される。次に、回収したブリッジに対して $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ での遠心ろ過を行い、ブリッジに含まれる液体 Bi のさらなる除去を試みた。その結果、回転数 1400 rpm 、遠心効果 50 G の遠心ろ過により、Ti 濃度を 31 mol\% から 40 mol\% へと向上させることができ、また、合金を塊径 1.5 mm 程度に破碎できることが明らかとなった。このような効果は、後の Bi と Ti の分離による Ti の精製の効率化に寄与すると考えられる。最後に、第2章および第3章で検討した低温での熔融塩電解を本章の遠心ろ過と組み合わせ、電解精製によって Bi-Ti 合金から Ti を得る工程を提案した。

第5章では、以上の研究成果を総括している。

氏 名	熊 本 和 宏
-----	---------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、低温の熔融塩中での電解ならびに高温の固液分離法を用い、Ti の新たな製造プロセスの開発に向けた研究成果をまとめたものであり、序論、三つの章、および総括で構成されている。

第1章の序論では、研究背景として Ti の現行の製錬法の問題と、これまでに検討された新製錬法について述べている。

第2章および第3章では、低い融点を持つ LiI-KI-CsI 共晶塩および LiCl-KCl-CsCl 共晶塩を利用し、低温域での Ti 電析の可能性を探索した結果を述べている。 LiI-KI-CsI 共晶塩を用いた場合は $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、 LiCl-KCl-CsCl 共晶塩を用いた場合は $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、それぞれ金属 Ti の電析が可能であることを実証している。従来研究されてきた熔融塩電解による Ti の製造は基本的に $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上でのプロセスであり、電解温度の低温化という点で本論文が提案するプロセスは有意性がある。特に、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ という低温では耐熱ポリマー、さらには四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) の利用が期待でき、電解セルの設計の自由度が高いと述べている。一方で、このような低温では熔融塩中に溶解可能な Ti イオンの濃度が著しく低く、Ti 電析の限界電流密度の小ささが課題となることも明らかとなった。これに対して、熔融塩へのフッ化物の添加による改善が可能であることを見出している。化学分析または電気化学測定によって調査したフッ化物添加の効果を比較し、大幅な限界電流密度の向上が可能な LiCl-KCl-CsCl 熔融塩が有望であると結論付けている。

第4章では、 TiCl_4 の Mg 還元時に Bi-Ti 液体合金を生成するプロセスの後工程に関する研究結果を述べている。この工程では、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の液体 Bi 中に浮遊する Bi_9Ti_8 を回収することで、合金中の Ti 濃度を高める。本論文では、既報の円筒を用いた回収法について、合金の初期 Ti 濃度の影響や Ti の収率などを調査している。また、実験結果をもとに物質流れの考察を行い、この回収法の収率の低さを補う方法として、合金の繰り返し利用が有効であると提案している。さらに、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ での遠心ろ過を行って Bi_9Ti_8 に随伴する液体 Bi を除去し、Ti 濃度を $31\text{ mol}\%$ から $40\text{ mol}\%$ へと向上できることを示した。これらの結果は、その後の Ti の精製の効率化につながると期待される。

第5章の総括では、本論文で得られた研究成果を要約している。

以上、本論文は将来の安価な Ti の生産に向け、新たな可能性を提案するものである。また、今までにない低温での金属 Ti の電析を実証したものであり、学術的な意義も有している。よって、本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、無期限に当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 年 月 日以降